

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. August 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/075383 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C05G 3/00**,
B01J 2/04, C05C 9/00

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LEOPOLD, Eugen**
[DE/DE]; Emscherdelle 6, 44289 Dortmund (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000367

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Januar 2005 (15.01.2005)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **UHDE GMBH**; LP-Patents,
Friedrich-Uhde-Str. 15, 44141 Dortmund (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

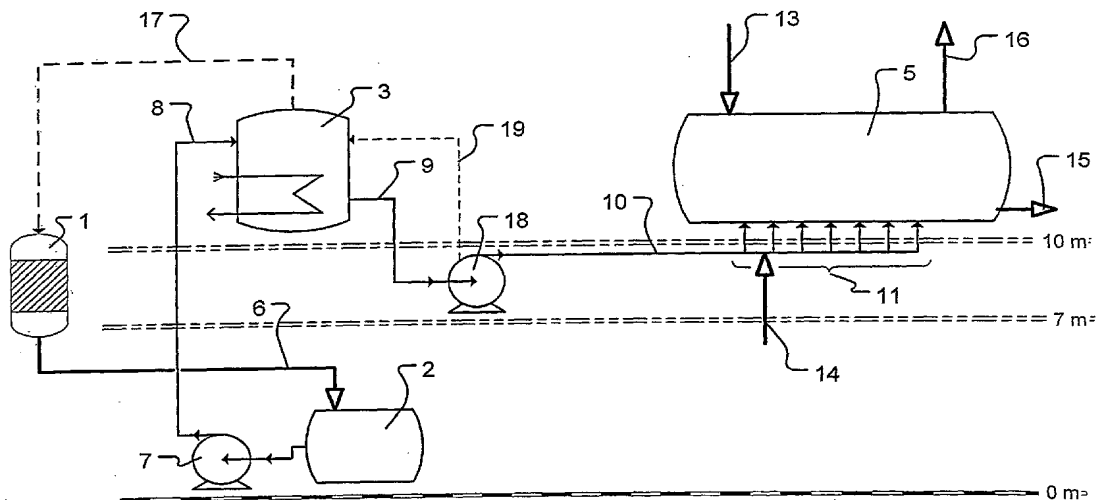
(30) Angaben zur Priorität:
102004005907.1 5. Februar 2004 (05.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **UHDE GMBH** [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Str. 15,
44141 Dortmund (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: REDUCTION OF BIURET AND FREE AMMONIA DURING A METHOD FOR PRODUCING FERTILISER GRANULATES CONTAINING UREA

(54) Bezeichnung: VERMINDERUNG VON BIURET UND FREIEM AMMONIAK BEI EINEM VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HARNSTOFFHALTIGEN DÜNGEMITTELGRANULATS



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a fertilising agent containing urea, by means of synthesis step, an evaporation process, and a granulation unit. According to said method, a self-regulating centrifugal pump is used to reduce the dwell time and to optimise the positioning of the components of the method for transporting the product flow of the evaporation process to the granulation unit.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von harnstoffhaltigem Düngemittel mittels einer Synthesestufe, einer Eindampfung und einer Granulationseinheit, bei welchem zur Verringerung der Verweilzeit und Optimierung der Aufstellung der Verfahrenskomponenten für die Förderung des Produktstroms von der Eindampfung zur Granulationseinheit eine selbstregulierende Kreiselpumpe eingesetzt wird.

WO 2005/075383 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- mit geänderten Ansprüchen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verminderung von Biuret und freiem Ammoniak bei einem Verfahren zur Herstellung harnstoffhaltigen Düngemittelgranulats

[001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von harnstoffhaltigem Düngemittel mittels einer Synthesestufe, einer Eindampfung und einer Granulationseinheit, bei welchem
5 zur Verringerung der Verweilzeit und Optimierung der Aufstellung der Verfahrenskomponenten für die Förderung des Produktstroms von der Eindampfung zur Granulationseinheit eine selbstregulierende Kreispumpe eingesetzt wird.

[002] Verfahren zur Herstellung von granulierten Düngemitteln sind in der Fach- und Patentliteratur weitreichend beschrieben, wobei exemplarisch US 6,203,730 B1 ,
10 DE 28 25 039 B2 und US 4,943,308 A hier genannt seien. Üblicherweise wird der als Schmelze oder Lösung vorliegende und aus der Synthesestufe kommende Produktstrom zur Einstellung des Wassergehaltes einem Verdampfer zugeführt und anschließend in die Granulationsstufe geleitet. In einigen Verfahren aus dem Stand der Technik findet vor der Einleitung in den Granulator eine Vermischung mit einem Anteil festen Feinkorns statt, welcher
15 in der Regel rezykliertes Granulat ist.

[003] Bei Produktionsmengen von 1500×10^3 kg pro Tag und mehr ist die optimale Aufstellung der einzelnen Verfahrenskomponenten eine ganz entscheidende Einflussgröße hinsichtlich der Funktionalität und Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens. Wichtig hierbei ist, dass flüssige und feste Medien nach Möglichkeit mittels Schwerkraft ohne zusätzliche Förder-
20 ereinrichtungen bewegt werden. Die Aufstellung des Granulators, dem größten Bauteil neben dem Synthesereaktor in diesem Verfahren, bestimmt die Anordnung der sonstigen Komponenten und erfolgt üblicherweise in einer Höhe von 8 m bis 15 m. Auf diese Weise kann das fertige Granulat die nachfolgenden und tiefer liegenden Vorrichtungen ohne Förderaggregat erreichen. Weiterhin kann beispielsweise die regelmäßig in großen Mengen
25 anfallende Spülflüssigkeit über einen freien Ablauf direkt unterhalb des Granulators aufgefangen werden.

[004] Der in die Granulation führende Produktstrom wird üblicherweise mittels einer Kreispumpe gefördert, welche in der Prozessfolge nachfolgend und einige Meter unterhalb der Verdampfereinheit angeordnet ist. Die Verdampfereinheit stellt hierbei durch die erhöhte An-
30 ordnung den barometrischen Abschluss für die Kreispumpe dar und sichert somit den erforderlichen Pumpenvordruck. Nachteilig an dieser Aufstellung sind das Erfordernis einer hohen Bühne für ein sehr großes und schweres Bauteil und die damit verbundenen Leitungswege, welche die Verweilzeit des Produktstroms in ungünstiger Weise verlängern. Weiterhin müssen diese Leitungen aufwändig isoliert und begleitbeheizt werden, um Anba-

ckungen an den Rohrwänden oder Entmischungen zu vermeiden und die hohe Temperatur bis zum endgültigen Trocknungsvorgang im Granulator zu halten.

[005] Es ist aus DE 197 44 404 bekannt, dass abhängig von der Temperatur und von der Verweilzeit in der Produktlösung Folgereaktionen des Urea stattfinden, wobei sich im Wesentlichen Polymere und Kondensate des Urea bilden, welche keinen biogenen Wirkeffekt haben und somit die Wirkstoffkonzentration im Korn senken. Neben diesen inaktiven Folgeprodukten bildet sich auch Biuret, welches eine stark phytotoxische Wirkung hat und daher so weit wie möglich unterdrückt werden muss.

[006] Gerade die Konzentration des stark phytotoxischen Biuret in der Harnstofflösung steigt mit steigender Temperatur und Verweilzeit. Die Zusammenhänge der Biuretbildung sind beispielsweise in AT 285621, CH 617 672A oder GB 1 404 098 beschrieben, also über 30 Jahre bekannt.

[007] In der Eindampfung ist es erforderlich, eine Temperatur von 110 °C bis 150 °C einzustellen, um die erforderliche Wassermenge in geeigneter Zeit aus der Produktlösung zu entfernen. Diese hohe Temperatur liegt somit ebenfalls in den nachfolgenden Rohrleitungen vor, welche die Bildung des Biuret stark begünstigt. Somit findet in den sich an die Eindampfung anschließenden Rohrleitungen eine für die Endqualität des Produktes relevante Bildung des Biuret statt, was gegebenenfalls durch eine weitergehende Überhitzung dieser in der Regel mit Dampf beheizten Rohrleitungen noch verstärkt wird.

[008] DE 197 44 404 offenbart ein Verfahren, in welchem durch die Zugabe von Dicyandiamid eine kristallisationshemmende Wirkung eintritt, so dass das Verfahren bei Temperaturen von 70-90°C betrieben werden kann wodurch die Biuret-Bildung stark herabgesetzt wird. Nachteilig an diesem Verfahren ist der hohe Bedarf an nicht biologisch aktivem Dicyandiamid, welches gemäß dem angeführten Beispiel in DE 197 44 404 zu über 5 Gew.-% pro Stunde zugefügt werden muss. Diese Zugabe eines Additivs erfordert ein entsprechend größeres Bauvolumen und steigert in erheblichem Maß die Betriebskosten des Verfahrens.

[009] Weiterhin ist es nachteilig, dass durch den endothermen Lösungsvorgang des Dicyandiamids Energie verbraucht wird, welche zumindest teilweise für die Durchführung des sich anschließenden Trocknungsvorgang im Granulator erneut aufgebracht werden muss.

[0010] Eine wichtige Quelle für die Bildung des Biuret ist der Verdampfer, daher schlägt JP 57171956 A eine spezielle Aufkonzentration der Lösung vor, indem der Verdampfer als Sprühlturm ausgebildet ist, so dass über die dort erzeugte große Flüssigkeitsoberfläche in der Produktlösung ein sehr schneller und effektiver Wasserentzug erfolgt. Nachteilig an einer

derartigen Lösung ist die deutlich aufwändigere Verdampferkonstruktion, welcher weiterhin eine deutlich komplexere Steuer- und Regelungstechnik erfordert.

[0011] GB 1 404 098 schlägt ein Verfahren vor, in welchem die Urealösung vor der Granulierung zur Abtrennung des Biuret über einen Ionentauscher geleitet wird. Dieses Verfahren erfordert zusätzliche Prozesskomponenten und ebenfalls höhere Betriebskosten durch die regelmäßig erforderliche Regeneration des Ionentauschermaterials.

[0012] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein wirtschaftlich günstiges Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei welchem die Bildung von Biuret weitergehend gemindert wird.

[0013] Die Erfindung ist auf ein Verfahren zur Herstellung von harnstoffhaltigem Düngemittel mittels einer Synthesestufe, einer Eindampfung und einer Granulationseinheit gerichtet, bei welchem zur Verringerung der Verweilzeit die Einleitung der Produktlösung in die Granulationseinheit eine selbstregulierende Kreispumpe eingesetzt wird, wie sie beispielsweise in AT 281609 oder AT 291003 beschrieben ist.

[0014] Die in AT 281609 oder AT 291003 genannten Pumpen, werden für den Einsatz nicht gleichbleibender Zulaufmengen und geringer Zulaufhöhen beschrieben und sind seit über 30 Jahren bekannt. Der erfindungsgemäße Einsatz im Rahmen einer Düngemittelherstellung hat zur Folge, dass der Verdampfer in derselben Ebene wie der Granulator aufgestellt werden kann und die Kreispumpe nur geringfügig tiefer angeordnet werden muss. Damit entfallen bzw. verkürzen sich die Versorgungsleitungen, wodurch die Verweilzeit des Produktes in den Leitungswegen wird entsprechend verkürzt. Diese Verringerung der Verweilzeit führt zu einer Verminderung der Bildung von Neben- und Folgeprodukten in der Produktlösung.

[0015] Es zeigte sich überraschenderweise, dass der Einsatz der selbstregelnden Kreispumpe weiterhin zu einer Verminderung des freien Ammoniaks im Abgas führt. Freies Ammoniak, welches zum Teil aus der unvollständigen Synthese stammt oder in den nachfolgenden Rohrleitungen und Behandlungsstufen entsteht, wird üblicherweise mit dem Abgas aus dem Verdampfer in die Synthesestufe zurück geführt. Freies Ammoniak, welches sich nach der Eindampfung bildet, muss gemeinsam mit dem Abgas, welches den Granulator verlässt, gereinigt werden. Da durch den Einsatz der selbstregulierenden Kreispumpe die Bildung des Biuret vermindert wird, wird auch die Bildung des zweiten Reaktionsproduktes Ammoniak gehindert.

[0016] Wie in GB 1 404 098 beschrieben, verläuft die Bildung des Biuret nach der Summenformel $2 \text{OCN}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{O}_2\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_5 + \text{NH}_3$, so dass pro nicht gebildetes Molekül Biuret ebenfalls die Bildung eines Moleküls NH_3 verhindert wird. Es kann bei dem erfindungsgemäßen Einsatz der selbstregulierenden Pumpe bei der Herstellung eines Ureagranulates eine

Verminderung des Ammoniakgehaltes im Abgas von über 10 % erreicht werden gegenüber konventionellen Verfahren.

5 [0017] Weiterhin vereinfacht sich durch den Einsatz der selbstregulierenden Kreislumppe der Regelungsaufwand vorrangig für An- und Abfahrvorgänge erheblich, da diese Pumpe aufgrund ihrer Unabhängigkeit von der Zulaufmenge auf der Saugseite die Zulaufbedingungen zum Granulator länger stabil hält. Die Pumpe ermöglicht ein fast völliges Entleeren der Saugleitung, bevor der Zulauf zum Granulator unterbrochen wird. Weiterhin kann nach einem Stillstand schneller wieder im Granulator Produktlösung bereitgestellt werden, da die Saugleitung nicht bis zu einem gewissen Füllstand gefüllt werden muss. Somit muss die
10 Produktion von spezifikationsgerechtem Granulat im Verhältnis zum Stand der Technik kürzer unterbrochen werden, was wirtschaftlich vorteilhaft ist.

[0018] Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass bei Abfahrvorgängen die Saugleitung noch während der Produktion nahezu vollständig entleert wird, so dass eine gesonderte Entleerung und Rückführung der Lösung aus diesem Leitungsabschnitt entfällt.

15 [0019] Vorteilhafter Weise wird die selbstregulierende Pumpe entgegen der Darstellung in AT 281609 oder AT 291003 in unmittelbarer Nähe zum Granulator als an dem nachfolgenden Ausrüstungsteil aufgestellt oder in der idealen Aufstellungsvariante direkt am Granulator angeflanscht. Dies hat den großen Vorteil, dass die bauformbedingte Entgasung der Pumpe beziehungsweise der Produktlösung am Ende der heißen Rohrleitung zwischen Verdampfer und Granulator stattfinden kann. Diese Entgasung erfolgt über die Bohrung in der Welle, welche Verbindung mit dem Gasraum des Verdampfers hat. Dies ist besonders wirkungsvoll
20 bei Verdampfereinheiten, bei denen Temperaturen von über 120°C vorliegen.

[0020] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist die selbstregulierende Förderpumpe räumlich direkt neben dem Verdampfer angeordnet oder an diesen Verdampfer angeflanscht.
25

[0021] Nachfolgend wird beispielhaft in Fig. 1 der Stand der Technik mit Angaben der Höhen gezeigt. Fig. 2 zeigt beispielhaft die optimierte Aufstellung des Verfahrens unter Einsatz einer selbstregulierenden Kreislumppe.

30 [0022] Wie in Fig. 1 zu erkennen, wird das in der Synthesestufe 1 gebildete Produkt über den Leitungsweg 6 in einen Vorlagebehälter 2 geleitet und von dort mittels einer Pumpe 7 in der Leitung 8 von der Bodenebene in den auf der 20m-Bühne stehenden Verdampfer 3 gefördert. Der im Verdampfer 3 ausgetriebene Wasserdampf sowie das freie Ammoniak und andere gasförmige Komponenten werden über den Leitungsweg 17 in die Synthesestufe zurückgeleitet.

[0023] Die aufkonzentrierte Urealösung verlässt über den Leitungsweg 9, der Saugleitung der Kreiselpumpe 4, den Verdampfer. Über die Höhendifferenz, welche der Leitungsweg 9 in Fallrichtung überwindet, wird die Einhaltung des erforderlichen Vordrucks beziehungsweise NPSH-Wertes der Kreiselpumpe 4, welche auf einer Höhe von ca. 7m aufgestellt ist, sichergestellt. Im Leitungsweg 10, der Druckleitung dieser Kreiselpumpe 4, wird diese Lösung in das Verteilersystem 11 des Granulators 5 gefördert, wobei der Granulator 5 auf einer Bühnenhöhe von 10m aufgestellt ist. Die Urealösung wird gemeinsam mit einem inerten Trägergas 14 in den Granulator eingedüst. Das feste Granulat verlässt über die Leitung 15 den Granulator zu nicht dargestellten tiefer angeordneten, nachfolgenden Behandlungsstufen und das Abgas aus dem Granulator wird über Leitung 17 in die ebenfalls nicht dargestellte Abgasreinigungseinheit geleitet.

[0024] In Fig. 2 ist zu erkennen, dass im Vergleich zum in Fig. 1 dargestellten Stand der Technik keine 20m-Bühne für den Verdampfer 3 vorgesehen, sondern dieser auf einer Ebene mit dem Granulator 5 aufgestellt ist. Die über den Leitungsweg 9 kommende aufkonzentrierte Urealösung wird mittels der selbstregulierenden Kreiselpumpe 19 über den Leitungsweg 10 zum Verteilersystem 11 des Granulators 5 geleitet. Über Leitung 19 ist die Kreiselpumpe 18 Bauart gemäß mit dem Gasraum des Verdampfers 3 verbunden.

[0025] In der nachstehende Tabelle ist modellhaft die Verminderung des Biuret bei Verkürzung der Leitungswege durch den erfindungsgemäßen Einsatz einer selbstregulierenden Pumpe berechnet. Dabei wurde ein Massenstrom von 2000 metrischen Tonnen pro Stunde bei 140°C zugrunde gelegt.

Tabelle	Einsatz einer Kreiselpumpe gemäß dem Stand der Technik	Erfindungsgemäße Einsatz der selbstregulierenden Kreiselpumpe
Biuret-Bildung zwischen Verdampfer und Granulator	85.396 kg/h	85.370 kg/h (Differenz ca. 0,03%)
Ammoniak-Bildung zwischen Verdampfer und Granulator	34,5 kg/h	30,27 kg/h (Differenz ca. 12 %)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigem Düngemittel, umfassend im Wesentlichen eine Syntheseeinheit, eine Verdampfereinheit, eine Förderpumpe und eine Granulationseinheit, wobei das Produkt aus der Syntheseeinheit diese in flüssiger Form als wässrige Lösung oder Schmelze verlässt, dadurch gekennzeichnet, dass der Produktstrom nach der Verdampfereinheit und vor der Granulationseinheit mittels einer selbstregulierenden Pumpe in Richtung der Granulationseinheit gefördert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die selbstregulierende Pumpe eine selbstregulierende Kreispumpe ist.
3. Verfahren nach einem der beiden Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Granulationseinheit einen Granulator umfasst und die selbstregulierende Förderpumpe räumlich direkt neben diesem Granulator angeordnet oder an diesen idealerweise angeflanscht ist.
4. Verfahren nach einem der beiden Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfereinheit einen Verdampfer umfasst und die selbstregulierende Förderpumpe räumlich direkt neben diesem Verdampfer angeordnet oder an diesen idealerweise angeflanscht ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdampfer und der Granulator im Wesentlichen in der selben horizontalen Ebene über der Bodenebene angeordnet sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die selbstregulierende Kreispumpe im Wesentlichen in der selben horizontalen Ebene wie der Verdampfer angeordnet ist.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 17 Juni 2005 (17.06.2005) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1-6 durch geänderte Ansprüche 1-5 ersetzt (1 Seite)]

Patentansprüche

- 1 Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigem Düngemittel, umfassend im Wesentlichen eine Syntheseeinheit, eine Verdampfereinheit, eine Förderpumpe und eine Granulationseinheit, wobei das Produkt aus der Syntheseeinheit diese in flüssiger Form als wässrige Lösung oder Schmelze verlässt, dadurch gekennzeichnet, dass der Produktstrom nach der Verdampfereinheit und vor der Granulationseinheit mittels einer selbstregulierenden Kreiselpumpe in Richtung der Granulationseinheit gefördert wird.
- 2 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Granulationseinheit einen Granulator umfasst und die selbstregulierende Kreiselpumpe räumlich direkt neben diesem Granulator angeordnet oder an diesen idealerweise angeflanscht ist.
- 3 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfereinheit einen Verdampfer umfasst und die selbstregulierende Kreiselpumpe räumlich direkt neben diesem Verdampfer angeordnet oder an diesen idealerweise angeflanscht ist.
- 4 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdampfer und der Granulator im Wesentlichen in der selben horizontalen Ebene über der Bodenebene angeordnet sind.
- 5 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die selbstregulierende Kreiselpumpe im Wesentlichen in der selben horizontalen Ebene wie der Verdampfer angeordnet ist.

Fig. 1
Stand der Technik

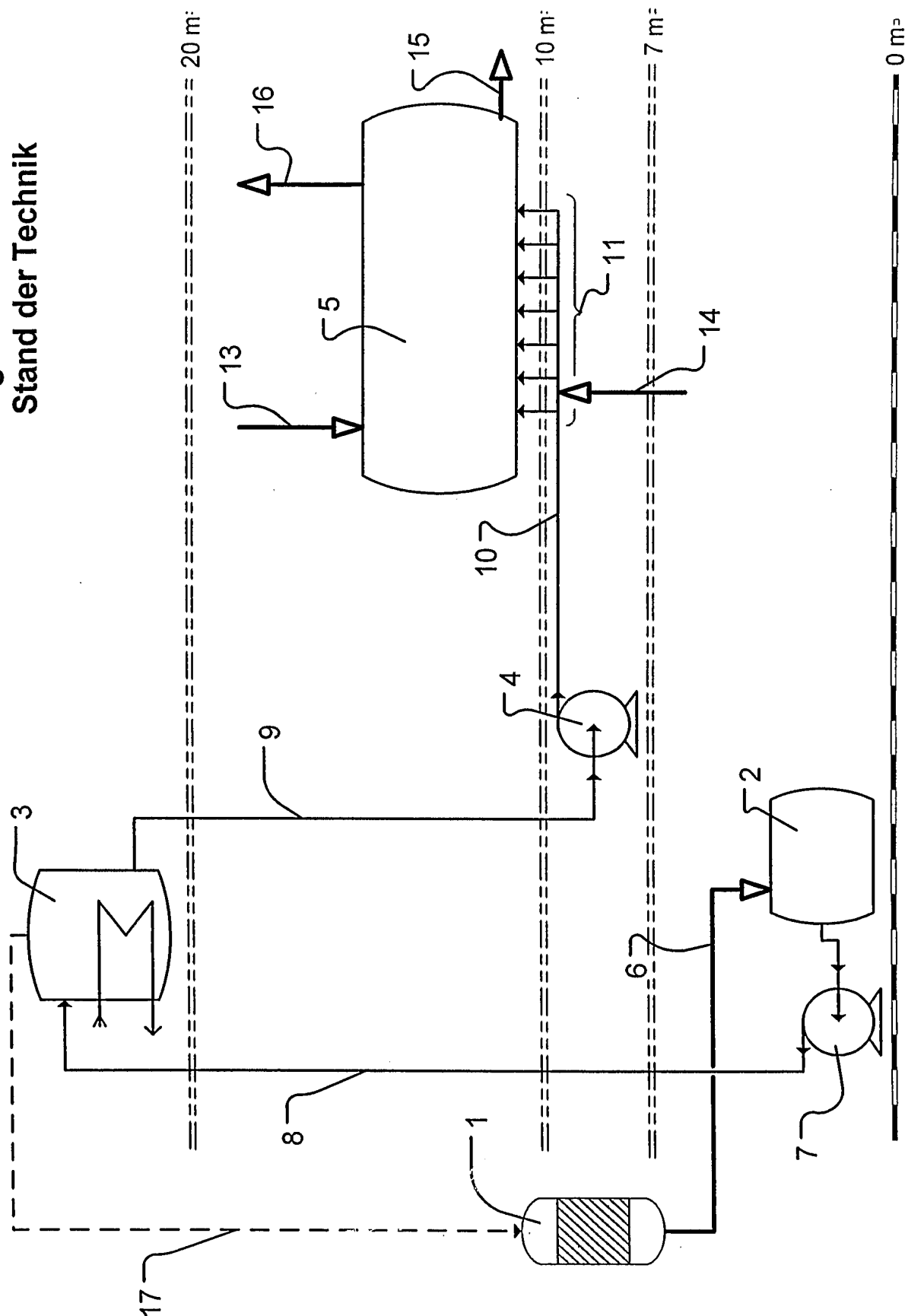
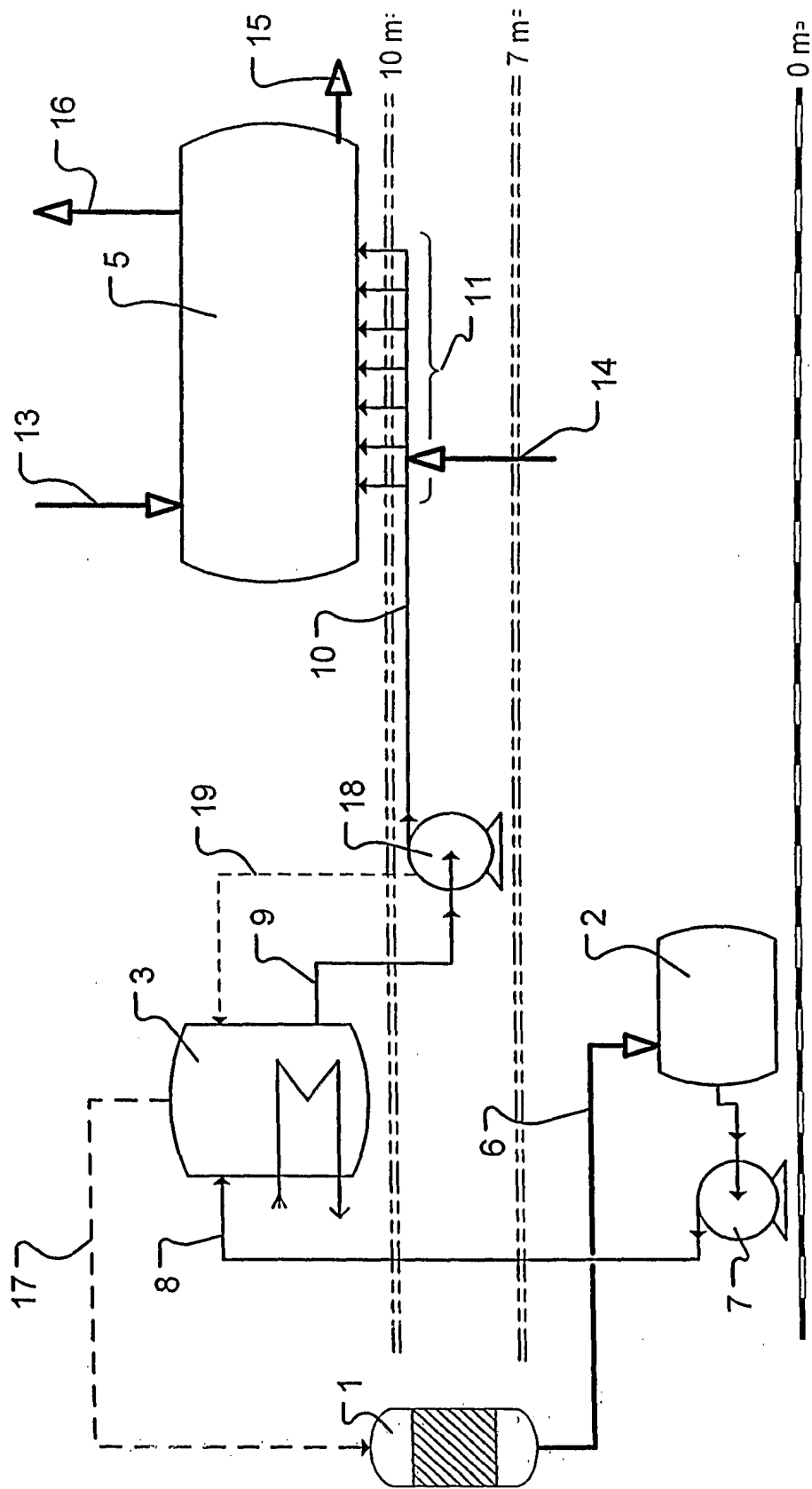


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C05G3/00 B01J2/04 C05C9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C05G B01J C05C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 965 071 A (FUJII ET AL) 12 October 1999 (1999-10-12) the whole document	1-6
A	US 6 179 893 B1 (BENDIX HORST ET AL) 30 January 2001 (2001-01-30) the whole document	1-6
A	EP 0 908 430 A (SKW STICKSTOFFWERKE PIESTERITZ GMBH) 14 April 1999 (1999-04-14) the whole document	1-6
A	DE 28 25 039 A1 (COMPAGNIE NEERLANDAISE DE L'AZOTE, S.A.; COMPAGNIE NEERLANDAISE DE L'AZO) 21 December 1978 (1978-12-21) cited in the application the whole document	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 May 2005

Date of mailing of the international search report

19/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Saldamli, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/000367

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5965071	A	12-10-1999	JP 9208552 A	12-08-1997
			AU 705068 B2	13-05-1999
			AU 2017297 A	22-08-1997
			BR 9702047 A	13-01-1998
			CA 2215596 A1	07-08-1997
			CN 1178516 A ,C	08-04-1998
			DE 69716177 D1	14-11-2002
			DE 69716177 T2	28-05-2003
			EP 0819106 A1	21-01-1998
			ES 2182019 T3	01-03-2003
			ID 15864 A	14-08-1997
			WO 9728100 A1	07-08-1997
			LT 97156 A ,B	25-02-1998
			RU 2134251 C1	10-08-1999
US 6179893	B1	30-01-2001	DE 19826570 A1	23-12-1999
			BG 105040 A	31-07-2001
			CZ 20004733 A3	16-01-2002
			EE 200000753 A	15-04-2002
			WO 9965845 A1	23-12-1999
			EP 1094997 A1	02-05-2001
			JP 2000044371 A	15-02-2000
			NO 20006283 A	12-02-2001
			PL 344857 A1	19-11-2001
EP 0908430	A	14-04-1999	DE 19744404 A1	15-04-1999
			AT 222578 T	15-09-2002
			DE 59805236 D1	26-09-2002
			EP 0908430 A2	14-04-1999
			ES 2182197 T3	01-03-2003
DE 2825039	A1	21-12-1978	GB 1581761 A	17-12-1980
			AT 363954 B	10-09-1981
			AT 356078 A	15-02-1981
			CA 1101641 A1	26-05-1981
			ES 470676 A1	16-02-1979
			FI 781699 A ,B,	10-12-1978
			FR 2393779 A1	05-01-1979
			GR 66015 A1	13-01-1981
			IE 46841 B1	05-10-1983
			IT 1096385 B	26-08-1985
			JP 1103927 C	16-07-1982
			JP 54016427 A	07-02-1979
			JP 56047181 B	07-11-1981
			MX 5671 E	08-12-1983
			NL 7806213 A ,C	12-12-1978
			NO 781952 A ,B,	12-12-1978
			PT 68149 A	01-07-1978
			SE 432362 B	02-04-1984
			SE 7806601 A	10-12-1978
			BE 867963 A2	11-12-1978
			MY 1284 A	31-12-1984
			US 4219589 A	26-08-1980

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C05G3/00 B01J2/04 C05C9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C05G B01J C05C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 965 071 A (FUJII ET AL) 12. Oktober 1999 (1999-10-12) das ganze Dokument	1-6
A	US 6 179 893 B1 (BENDIX HORST ET AL) 30. Januar 2001 (2001-01-30) das ganze Dokument	1-6
A	EP 0 908 430 A (SKW STICKSTOFFWERKE PIESTERITZ GMBH) 14. April 1999 (1999-04-14) das ganze Dokument	1-6
A	DE 28 25 039 A1 (COMPAGNIE NEERLANDAISE DE L'AZOTE, S.A.; COMPAGNIE NEERLANDAISE DE L'AZO) 21. Dezember 1978 (1978-12-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Mai 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Saldamli, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000367

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5965071	A	12-10-1999	JP	9208552 A	12-08-1997
			AU	705068 B2	13-05-1999
			AU	2017297 A	22-08-1997
			BR	9702047 A	13-01-1998
			CA	2215596 A1	07-08-1997
			CN	1178516 A ,C	08-04-1998
			DE	69716177 D1	14-11-2002
			DE	69716177 T2	28-05-2003
			EP	0819106 A1	21-01-1998
			ES	2182019 T3	01-03-2003
			ID	15864 A	14-08-1997
			WO	9728100 A1	07-08-1997
			LT	97156 A ,B	25-02-1998
			RU	2134251 C1	10-08-1999
US 6179893	B1	30-01-2001	DE	19826570 A1	23-12-1999
			BG	105040 A	31-07-2001
			CZ	20004733 A3	16-01-2002
			EE	200000753 A	15-04-2002
			WO	9965845 A1	23-12-1999
			EP	1094997 A1	02-05-2001
			JP	2000044371 A	15-02-2000
			NO	20006283 A	12-02-2001
			PL	344857 A1	19-11-2001
EP 0908430	A	14-04-1999	DE	19744404 A1	15-04-1999
			AT	222578 T	15-09-2002
			DE	59805236 D1	26-09-2002
			EP	0908430 A2	14-04-1999
			ES	2182197 T3	01-03-2003
DE 2825039	A1	21-12-1978	GB	1581761 A	17-12-1980
			AT	363954 B	10-09-1981
			AT	356078 A	15-02-1981
			CA	1101641 A1	26-05-1981
			ES	470676 A1	16-02-1979
			FI	781699 A ,B,	10-12-1978
			FR	2393779 A1	05-01-1979
			GR	66015 A1	13-01-1981
			IE	46841 B1	05-10-1983
			IT	1096385 B	26-08-1985
			JP	1103927 C	16-07-1982
			JP	54016427 A	07-02-1979
			JP	56047181 B	07-11-1981
			MX	5671 E	08-12-1983
			NL	7806213 A ,C	12-12-1978
			NO	781952 A ,B,	12-12-1978
			PT	68149 A	01-07-1978
			SE	432362 B	02-04-1984
			SE	7806601 A	10-12-1978
			BE	867963 A2	11-12-1978
			MY	1284 A	31-12-1984
			US	4219589 A	26-08-1980